

DERWENT-ACC-NO: 1996-185131

DERWENT-WEEK: 199619

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat-resistant adhesive used in aerospace and electronics applications etc. - contg. aromatic bis: maleimide, alkenyl phenol and solvent-soluble polyimide made from silicone di: amine, other di: amine and acid di: anhydride.

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO BAKELITE CO LTD[SUMB] , YOKOHAMA RUBBER CO LTD[YOKO]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0200483 (August 25, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 08060132 A	March 5, 1996	N/A	013	C09J 179/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 08060132A	N/A	1994JP-0200483	August 25, 1994

INT-CL (IPC): C08G073/00, C08G073/12 , C09J007/00 , C09J007/04 , C09J171/00 , C09J179/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08060132A

BASIC-ABSTRACT:

A heat-resistant adhesive is a film-like adhesive, or a sheet-like adhesive impregnated into a textile fabric, or a nonwoven fabric.

The adhesive contains (a) 100 pts. wt. aromatic bismaleimide of formula (1); (b) 58-100 pts. wt. alkenyl phenol of formula (2); and (c) 10-100 pts. wt. polyimide having solubility in a solvent, and synthesised from a silicone

diamine of formula (3), another diamine component and an acid dianhydride, and contg. a siloxane unit, 1-50% based on the total wt.

In (I), X is -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -CO-, -S- or -O-. In (II), R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each allyl; and n = 1-4. In (III), R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are each a 1-5C alkylene, aralkylene or alkenylene, both opt. substd.; R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are each a 1-14C alkyl, aralkyl, alkenyl or aryl, both opt. substd.; and n = 1-100.

A prepreg is formed by impregnating (a), (b) and (c) in a reinforcing material.

A resin compsn. is formed by mixing (a) 100 pts. wt. aromatic bismaleimide of formula (1); (b) 58-100 pts. wt. alkenyl phenol of formula (2) dissolving the aromatic bismaleimide; and (c) 10-100 pts. wt. particulate polyimide having a grain dia. of 0.01-100  $\mu$ m and solubility in a solvent, and synthesised from a silicone diamine of formula (3), another diamine component, and an acid dianhydride, and contg. 1-50% siloxane unit based on the total wt..

USE - Used in aerospace, electronics and sports applications.

ADVANTAGE - Improved heat resistance, formation, tackiness and drape, partic. improved adhesion to Al, Fe, metal- or fibre-reinforced plastics, and has sufficient peeling strength and tensile shearing strength at high temp., at least 170deg.C. Good adhesion is achieved without irregular concn..

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A26 A81 G03 V04 X12

CPI-CODES: A04-A03; A04-B10; A04-B11; A05-H07; A05-J01B; A07-A04E; A07-A04F;

A12-A05; A12-A05B; A12-S08F; G03-B02D; G03-B02E; G03-B04;

EPI-CODES: V04-S02; X12-E02B;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許公開番号

特開平8-60132

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 179/00	J G C			
C 0 8 G 73/00	N T B			
73/12	N T H			
C 0 9 J 7/00	J H L			
7/04	J H W			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-200483	(71) 出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月25日	(71) 出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
		(72) 発明者	吉 川 篤 志 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72) 発明者	伊 藤 友 裕 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 望 祐 (外1名) 最終頁に続く

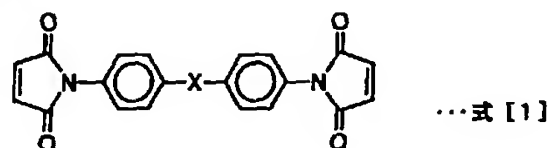
(54) 【発明の名称】 耐熱性接着剤、プリプレグおよび樹脂組成物

(57) 【要約】

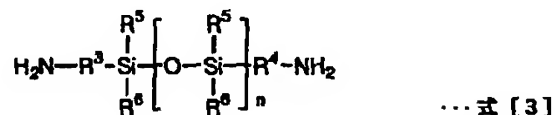
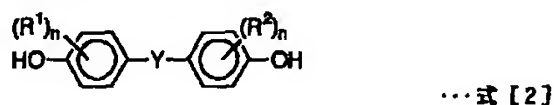
【目的】耐熱性、成形性、接着性、タック性・ドレープ性等の取扱作業性に優れたポリイミド/ビスマレイミド系接着剤、及び上記の特性の他に韌性に優れ、ポリイミド/ビスマレイミド樹脂が有する諸特性をも有し、航空宇宙分野等の先端技術分野において有用なポリイミド/ビスマレイミド系複合材料を提供することを目的とする。

【構成】(A) 下記式〔1〕で表される芳香族ビスマレイミド100重量部、(B) 下記式〔2〕で表されるアルケニルフェノール58~100重量部及び(C) 全重量のうち50%以下1%以上のシロキサン単位を含む下記式〔3〕で表されるシリコーンジアミン及び他のジアミン成分と酸二無水物から合成される溶剤可溶性ポリイミド10~100重量部を含むフィルム状接着剤、または織布あるいは不織布に含浸したシート状接着剤。

【化1】



(式中、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示す。)

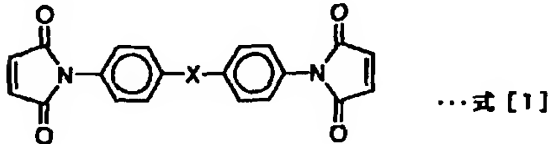


1

## 【特許請求の範囲】

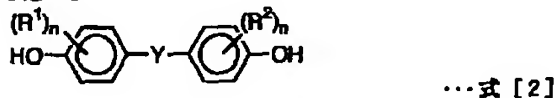
【請求項1】(A)下記式〔1〕で表される芳香族ビスマレイミド100重量部；(B)下記式〔2〕で表されるアルケニルフェノール58～100重量部；(C)全重量のうち50％以下1％以上のシロキサン単位を含む、下記式〔3〕で表されるシリコーンジアミンおよび他のジアミン成分と酸二無水物から合成される溶剤可溶性ポリイミド10～100重量部を含むフィルム状接着剤、または織布あるいは不織布に含浸したシート状接着剤。

## 【化1】



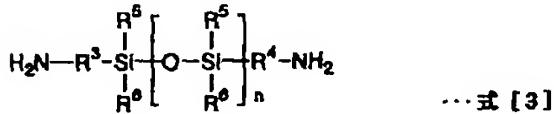
(式中、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示す。)

## 【化2】



(式中、 $\text{R}^1$  または  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立にアリル基を表し、 $n$ は1～4の整数を表す。)

## 【化3】

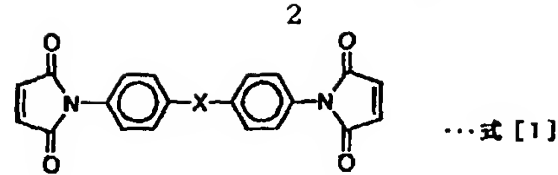


(式中、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、それぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基、アラルキレン基およびアルケニレン基を表し、互いに同じであっても異なってもよいし置換されていてもよい。 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は、それぞれ独立に、炭素数1～14のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基およびアリール基を表し、互いに同じであっても異なってもよいし置換されていてもよい。 $n$ は1～100の整数を表す。)

【請求項2】前記(C)の溶剤可溶性ポリイミドの粒径が0.01～100 $\mu\text{m}$ の微粒子である請求項1に記載の接着剤。

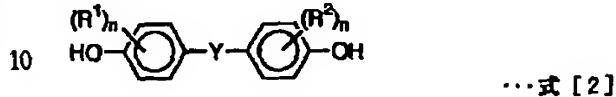
【請求項3】(A)下記式〔1〕で表される芳香族ビスマレイミド100重量部；(B)下記式〔2〕で表されるアルケニルフェノール58～100重量部；および(C)全重量のうち50％以下1％以上のシロキサン単位を含む、下記式〔3〕で表されるシリコーンジアミンおよび他のジアミン成分と酸二無水物から合成される溶剤可溶性ポリイミド10～100重量部を補強材に含浸させたアリアレグ。

## 【化4】



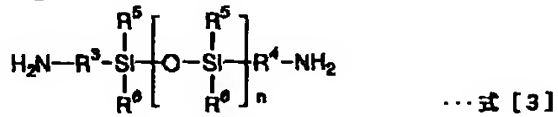
(式中、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示す。)

## 【化5】



(式中、 $\text{R}^1$  または  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立にアリル基を表し、 $n$ は1～4の整数を表す。)

## 【化6】

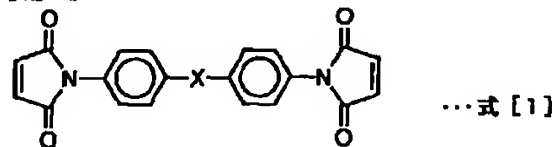


(式中、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、それぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基、アラルキレン基およびアルケニレン基を表し、互いに同じであっても異なってもよいし置換されていてもよい。 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は、それぞれ独立に、炭素数1～14のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基およびアリール基を表し、互いに同じであっても異なってもよいし置換されていてもよい。 $n$ は1～100の整数を表す。)

【請求項4】前記(C)の溶剤可溶性ポリイミドの粒径が0.01～100 $\mu\text{m}$ の微粒子である請求項3に記載のアリアレグ。

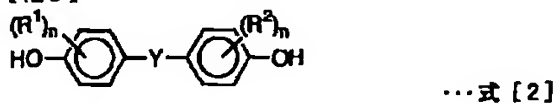
【請求項5】(A)下記式〔1〕で表される芳香族ビスマレイミド100重量部、(B)下記(A)を溶解することのできる下記式〔2〕で表されるアルケニルフェノール58～100重量部および(C)全重量のうち50％以下1％以上のシロキサン単位を含む下記式〔3〕で表されるシリコーンジアミンおよび他のジアミン成分と酸二無水物から合成される粒径0.01～100 $\mu\text{m}$ の微粒子化した溶剤可溶性ポリイミド10～100重量部を混合してなる樹脂組成物。

## 【化7】



(式中、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示す。)

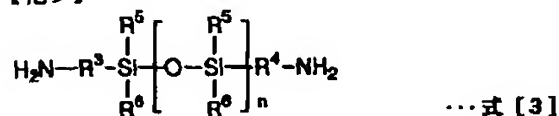
## 【化8】



3

(式中、 $R^1$  または  $R^2$  は、それぞれ独立にアリル基を表し、 $n$  は1~4の整数を表す。)

【化9】



(式中、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立に炭素数1~5のアルキレン基、アラルキレン基およびアルケニレン基を表し、互いに同じであっても異なってもよいし置換されていてもよい。 $R^5$  および  $R^6$  は、それぞれ独立に、炭素数1~14のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基およびアリール基を表し、互いに同じであっても異なってもよいし置換されていてもよい。 $n$  は1~100の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、成形性、接着性、および靱性に優れたポリイミド/ビスマレイミド系樹脂を用いる接着剤および複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、航空宇宙分野やエレクトロニクス等の先端技術分野、あるいはスポーツ用途においても多くの高機能材料(樹脂)が、絶縁材料、接着剤、あるいは複合材料等の素材として使用されている。これらの分野における技術の急速な進展に伴い、機械強度、電気的特性、耐薬品性、成形性に優れた素材あるいは材料を開発する要請が高まっている。従来、使用されてきた有機合成高分子系接着剤としては、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、フェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコン系樹脂等を含む接着剤が挙げられるが、これらの接着剤は、以下の様な問題点を有している。すなわち、成形温度等での成形性(作業性)、比較的低温での接着性には優れたものの高温時の接着強度や耐久性、信頼性に問題がある。また、ポリイミドは多くの有機材料(樹脂)の中でもきわだって高い耐熱性を有しているが、近年、その優れた耐熱性、機械的強度、電気的特性、耐薬品性等の諸特性から先端技術分野での使用が増加してきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリイミドは上記の様な優れた特性を有する反面、閉環状態ではほとんど熔融流動性を示さなくなるため、成形性(作業性)が悪い、脆い、接着剤として使用した場合に接着不良による剥離強度が低いといった問題点を抱えている。ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸を溶剤に溶解して用いる方法もあるが、閉環反応でイミド化した時に副生成物が生成すること、溶剤を除去しなければならないこと、接着剤として使用したときに接着不良を起こしやすいといった問題点がある。こうした問題を解決

4

するために、最近、閉環反応でイミド化した状態でも熔融流動性を示すポリイミドが、米国特許第4,094,962号明細書、特開昭61-55,177号公報等に開示されている。しかし、これらの公報に記載されたポリイミドでは、成形温度を300℃以上にしなければ十分な接着力が得られず、成形性に問題を残している。

【0004】また、従来、接着性の信頼性の点から航空機分野ではエポキシ樹脂やゴム変性エポキシ樹脂系接着剤が比較的低温の部位に用いられ、構造部材の接合にはリベットや溶接が用いられてきた。しかし、高速巡航や軽量化の要請が強まるにつれて、高い強度を有し、高温耐熱性、成形性の優れた接着剤が望まれている。こうした要望に対しては、従来のエポキシ樹脂のシート状接着剤では耐熱性の点で限界があり、より高い耐熱性が必要とされる分野においては対応することが困難である。また、耐熱性に優れたマレイミド樹脂組成物を用いる方法もあるが、耐熱性は向上するものの形成される塗膜が脆く、機械的強度が低下するため、結果として接着力が大幅に低下するという問題が生じる。

【0005】さらに、ポリイミドを複合材料のマトリックス樹脂へ適用する場合、成形加工性に問題がある。複合材料のマトリックス樹脂としてはビスマレイミド樹脂が目ざされているが、この樹脂は耐熱性は高いが靱性が乏しいという欠点がある。ビスマレイミド樹脂のこうした欠点を改良するために、ゴム成分や熱可塑性樹脂を配合する方法、他のモノマーを共重合する方法などが提案されている。これらの方法では、ビスマレイミド樹脂の耐熱性等の物性が低下する大きさの割には靱性の向上が不十分であったり、樹脂単体の破壊靱性は一応向上するものの複合材料としたときの靱性の向上が十分でない。また、インターリーフと呼ばれる一種の接着層ないしは衝撃吸収層を層間に挿入する方法も提案されているが、繊維含有率を上げることができない、あるいは取扱性が悪いといった問題点が残されている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記問題点を解決するために鋭意研究を行い、特定のポリイミド/ビスマレイミド樹脂が170℃における十分な耐熱性を有するとともに、アルミ、鉄等の金属およびFRP

(繊維強化プラスチック)等の複合材料に対して強固な接着性を有することを見出した。また、上記のポリイミド/ビスマレイミド樹脂は、良好な成形性、靱性をも併せて有することを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、高い耐熱性を有し、接着温度・接着圧力等の成形性、接着性に優れたポリイミド/ビスマレイミド系接着剤を提供することを目的とする。また、本発明は、上述の諸特性を有するとともにタック性・ドレープ性等の取扱作業性に優れたポリイミド/ビスマレイミド系接着剤を提供することをも目的とする。また、本発明は、上記の特性のほかに靱性に優れたポリイミド/ビスマレ

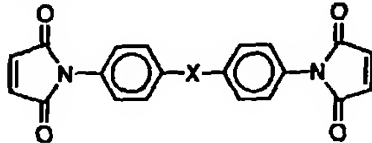
5

イミド系複合材料を提供すること、および機械的強度や耐薬品性等のポリイミド/ビスマレイミド樹脂が有する諸特性をも有し、航空宇宙分野等の先端技術分野において有用であるポリイミド/ビスマレイミド系複合材料を提供することも目的とする。

【0007】すなわち、本発明の第一の態様は、(A)下記一般式[1]で表される芳香族ビスマレイミド100重量部と、(B)下記一般式[2]で表されるアルケニルフェノール58~100重量部および(C)全重量のうち50%以下1%以上のシロキサン単位が含まれて

【0008】

【化10】

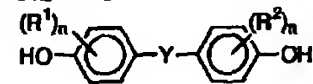


…式[1]

(式中、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示す。)

【0009】

【化11】

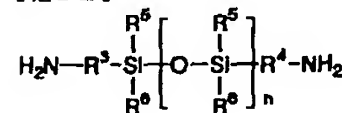


…式[2]

(式中、 $\text{R}^1$  または  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立にアリル基を表し、 $n$ は1~4の整数を表す。)

【0010】

【化12】



…式[3]

(式中、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、それぞれ独立に、炭素数1~5のアルキレン基、アラルキレン基およびアルケニレン基を表し、互いに同じであっても異なってもよいし置換されていてもよい。  $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は、それぞれ独立に、炭素数1~14のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基およびアリール基を表し、互いに同じであっても異なってもよいし置換されていてもよい。  $n$ は1~100の整数を表す。)

【0011】また、本発明の第二の態様は、(A)上記一般式[1]で表される芳香族ビスマレイミド100重量部と、(B)上記一般式[2]で表されるアルケニルフェノール58~100重量部および(C)全重量のうち50%以下1%以上のシロキサン単位が含まれている

6

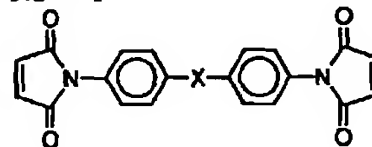
上記一般式[3]で表されるシリコンジアミンおよび他のジアミン成分と酸二無水物から合成される溶剤可溶性ポリイミド10~100重量部を補強材に含浸させたプリプレグである。前記(C)の溶剤可溶性ポリイミドは、粒径0.01~100 $\mu\text{m}$ の微粒子であるのが好ましい。また、この微粒子は、接着剤中に均一に分散しているのが好ましい。本発明の第三の態様は、(A)前記式[1]で表される芳香族ビスマレイミド100重量部と、(B)前記(A)を溶解することのできる前記式[2]で表されるアルケニルフェノール58~100重量部および(C)全重量のうち50%以下1%以上のシロキサン単位が含まれている前記式[3]で表されるシリコンジアミンおよび他のジアミン成分と酸二無水物から合成される粒径0.01~100 $\mu\text{m}$ の微粒子化した溶剤可溶性ポリイミド10~100重量部とを混合してなる樹脂組成物である。

【0012】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の第一の態様のフィルム状接着剤、またはシート状接着剤は、芳香族ビスマレイミドと、アルケニルフェノールと、溶剤可溶性ポリイミドとを含有することを特徴とする。本発明において用いられる芳香族ビスマレイミドは、対応する芳香族ジアミンと無水マレイン酸とを反応させる公知の方法により得ることができる。上記の芳香族ビスマレイミドは、樹脂の反応性と機械的特性の点から融点が170℃以下であってアルケニルフェノール成分に可溶であるものが好ましい。

【0013】芳香族ビスマレイミドとしては、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ - $m$ -フェニレンビスマレイミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ - $p$ -フェニレンビスマレイミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ - $m$ -トルイレンビスマレイミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -4,4'-ビフェニレンビスマレイミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -4,4'-(3,3'-ジメチルビフェニレン)ビスマレイミド、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンおよび下記一般式[1]で表されるビスマレイミドなどを挙げることができる。

【0014】

【化13】



…式[1]

(式中、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示す。)

【0015】上記一般式[1]で表されるビスマレイミドとしては、例えば、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -4,4'-(3,3'-ジメチルジフェニルメタン)ビスマレイミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -4,4'-(3,3'-ジエチルジフェニルメタン)ビスマレイミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -4,4'-2,2-

7

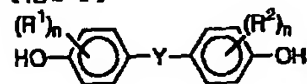
ジフェニルプロパンビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N' - 3, 3' - ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ジフェニルスルホキシドビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ジフェニルスルフィドビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ベンゾフェノンビスマレイミド、等を挙げることができる。

【0016】中でも、N, N' - 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N' - m-トルイレンビスマレイミド、2, 2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、N, N' - 4, 4' - ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ベンゾフェノンビスマレイミド等が硬化後の樹脂の耐熱性の点で好ましい。特に、N, N' - 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N' - m-トルイレンビスマレイミド、2, 2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンが好ましい。上述の芳香族ビスマレイミドは、単独で使用してもよく、また、2種以上を併用してもよい。アルケニルフェノールとの相溶性がよく、熱硬化性樹脂組成物の溶解粘度を下げるができるという点で、融点が170℃以下のものを用いることが好ましい。

【0017】本発明において用いられるアルケニルフェノールは、下記一般式〔2〕で表される化合物である。

【0018】

【化14】



…式〔2〕

(式中、R<sup>1</sup> または R<sup>2</sup> は、それぞれ独立にアリル基を表し、nは1~4の整数を表す。)

【0019】ここで、R<sup>1</sup> または R<sup>2</sup> は、それぞれ独立にアリル基を表す。アリル基は、芳香環上の位置は特に限定されないが、1~4個が環上で左右対象の位置に存在することが好ましい。この理由は、硬化後の樹脂のガラス転移温度が高くなるからである。具体的には、2, 2'-ジアリルビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアリルジフェニル、ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)メタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジアリルフェニル)プロパン、2, 2'-ジアリルビスフェノールF等が挙げられる。また、ポリフェノール類と、塩化アリルまたは臭化アリルとの反応生成物のアリル化率がフェノール性OH基に対して50%以上150%以下で、かつクライゼン転移したアリル基がフェノール性OH基に対して20%以上のアルケニルフェノールも使用することができる。上述のアルケニルフェノールは、単独で使用してもよ

8

く、2種以上を併用してもよい。2, 2'-ジアリルビスフェノールA、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジアリルフェニル)プロパン、2, 2'-ジアリルビスフェノールF等が硬化後の樹脂のガラス転移温度が高いため好ましく、特に、2, 2'-ジアリルビスフェノールA、2, 2'-ジアリルビスフェノールFがシリコン変性ポリイミドとの相溶性がよいために好ましい。

【0020】本発明で用いるアルケニルフェノールは、常温で液体あるいは粘性体であることが好ましい。アルケニルフェノールが固体であると、本発明の第一の態様のフィルム状およびシート状接着剤を製造した時のドレープ性やタック性が低下するためである。本発明の第一または第二の態様において樹脂成分として使用するアルケニルフェノールの配合量は、ビスマレイミド100重量部に対して58~100重量部である。アルケニルフェノールの配合量をこの範囲としたのは、58重量部未満では、ドレープ性やタック性が低下し、100重量部を越えると機械的強度が低下するためである。58~93重量部であることが好ましく、特に、58~86重量部であることが好ましい。

【0021】溶剤可溶性ポリイミドは、通常、酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸を、熱あるいは脱水剤の存在下でイミド閉環して得る。上記の溶剤可溶性ポリイミドは、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機溶剤に25℃で可溶であることが望ましい。特に、本発明において用いられるアルケニルフェノールに可溶であれば接着剤をシート化して半硬化状態で織布あるいは不織布に含浸できるため、作業性の点でいっそう好ましい。とりわけ、本発明で使用するアルケニルフェノールに室温では溶解せず、高温時(80℃~200℃位)に可溶であることが好ましい。その理由は、溶解することにより均一なミクロ相分離構造を呈するからである。

【0022】本発明の溶剤可溶性ポリイミドは、全重量のうち50%以下1%以上、好ましくは1~30%、より好ましくは5~20%のシロキサン単位を含む。シロキサン単位を含むことにより、シロキサン単位が有機溶剤への可溶性を向上させるとともにポリイミド自身に可撓性を付与し、ビスマレイミド樹脂系に靱性を与えるので被着体との接着強度を高めることが可能となるためである。また、溶剤可溶性ポリイミド中のシロキサン単位の量をこの範囲としたのは、前記ポリイミドの全重量のうちシロキサン単位が50%を越えると、耐熱性、強度が著しく低下するためである。

【0023】溶剤可溶性ポリイミドの合成に用いられる酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル

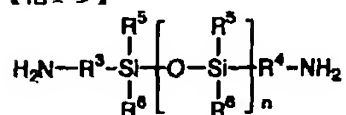
酸二無水物、ナフタレン-2, 3, 6, 7-тетラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 2, 5, 6-тетラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 2, 4, 5-тетラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 4, 5, 8-тетラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 2, 6, 7-тетラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルтетラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルтетラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、チオフエン-2, 3, 4, 5-тетラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。

【0024】中でも、3, 3', 4, 4'-ジフェニルтетラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンтетラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物等が生成するポリイミドがアルケニルフェノールに可溶であるため好ましい。その理由は、骨格が比較的柔軟で結晶性が低いからである。特に、3, 3', 4, 4'-ジフェニルтетラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンтетラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物が、接着性の理由から好ましい。上述の酸二無水物は、単独で使用してもよく、また、2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0025】本発明で用いる溶剤可溶性ポリイミドの合成に用いられるジアミンは、全重量の50%以下のシロキサン単位を含む(以下、シロキサン単位を含むジアミンをシリコーン変性ジアミンという)。このため下記一般式[3]で表されるシリコーン変性ジアミンと他のジアミン成分とを併用し、全重量の50%以下のシロキサン単位を含むようにする。

【0026】

【化15】



…式[3]

(式中、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキレン基、アラルキレン基およびアルケニレン基を表し、互いに同じであっても異なってもよいし置換されていてもよい。R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は、それぞれ

独立に、炭素数1～14のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基およびアリール基を表し、互いに同じであっても異なってもよいし置換されていてもよい。nは1～100の整数を表す。)

【0027】R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は、シリコーン変性ジアミンの反応性を高めるために、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキレン基、アラルキレン基、アルケニレン基であることが好ましく、互いに同じであっても異なってもよいし置換されていてもよい。特に、プロピレン基、ブチレン基であることが好ましい。R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は、生成したポリイミドの相溶性のために、それぞれ独立に、炭素数1～14のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基およびアリール基であることが好ましく、互いに同じであっても異なってもよく、置換されていてもよい。特に、耐熱性の点で、メチル基、フェニル基であることが好ましい。また、nは1～100であり、特に、耐熱性、接着性、強度保持の点で、1～20であることが好ましい。このようなシリコーンジアミンとしては、α, ω-ビスアミノポリジメチルシロキサンを挙げることができ、具体的には、α, ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、α, ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリメチルフェニルシロキサン、α, ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリ(ジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン)コポリマーが好ましい。他のジアミン成分と併用する場合には、α, ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン等のジアミンを選択することが好ましい。その理由は、接着性が向上するからである。

【0028】上記一般式[3]で表されるシリコーンジアミン以外の他のジアミン成分としては、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノメチレン、4, 4'-メチレンジ-0-トルイジン、4, 4'-メチレンジ-2, 6-キシリジン、4, 4'-メチレンジ-2, 6-ジエチルアニリン、2, 4-トルエンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、3, 3'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ベンジジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 3'-



## 11

ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(p-β-アミノ-γ-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-メチル-δ-アミノベンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノベンチル)ベンゼン、p-ビス(1, 1-ジメチル-5-アミノベンチル)ベンゼン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 4-ビス(β-アミノ-γ-ブチル)トルエン、2, 4-ジアミノトルエン、m-キシレン-2, 5-ジアミン、p-キシレン-2, 5-ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4, 4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 5-ジメチルノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホンなどを挙げることができる。

【0029】中でも、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン等が好ましく、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンが特に好ましい。上述のシリコーン変性ジアミンおよび他のジアミンは、単独で用いてもよく、二種以上を組合わせて用いてもよい。

【0030】イミド化の際に使用する有機溶剤は、特に限定されないが、非プロトン性極性溶媒が好ましく、この種の代表的な溶媒としては、N, N-ジメチルホルム

## 12

アミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスホアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、γ-ブチロラクトン、ジグライム、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ジオキサン、シクロヘキサノン等を挙げることができる。N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジグライム、テトラヒドロフラン等がポリアミク酸をかなりの量まで均一溶解できるため好ましい。特に、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミドが、生成するポリイミドの溶解性が良好であるために好ましい。

【0031】上記の非プロトン性極性溶媒は、単独、あるいは二種以上を組み合わせた混合溶媒として使用してもよい。また、上記非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して用いてもよい。トルエン、キシレン、ナフサ等の芳香族炭化水素がこのような非極性溶媒としてよく使用され、ポリアミク酸を均一に溶解できる範囲で、揮散調節剤、被膜平滑剤等として使用することもできる。上述のような非極性溶媒の混合溶媒中の量は、30重量%以下であることが好ましい。非極性溶媒が30重量%を越えると溶媒の溶解力が低下し、ポリアミク酸が析出するおそれがあるためである。

【0032】本発明の溶剤可溶性ポリイミドの合成は、公知の方法で行なうことができる。具体的には、予め、酸二無水物成分あるいはよく乾燥したジアミン成分の何れか一方を脱水精製した有機溶剤中に溶解、あるいは懸濁しておき、他方の成分を粉末、液状あるいは有機溶剤に懸濁した状態で徐々に添加する。この混合反応は発熱を伴うため、望ましくは冷却しながら反応系の温度を室温付近に保つ。酸二無水物成分とジアミン成分のモル比は当量付近、特に0.7~1.3の範囲にあることが望ましい。モル比をこの範囲としたのは、何れか一方が多くなり過ぎると、重合後のポリアミク酸の分子量が大きくなり、耐熱性、機械的特性が低下するためである。

【0033】上述のようにして酸二無水物成分とジアミン成分を室温付近で反応させ、ポリアミク酸を合成し、得られたポリアミク酸を有機溶剤中で加熱脱水還元してイミド化し、ポリイミドにする。イミド化反応によって生じた水は反応を妨害するため、水と相溶しない有機溶剤を系中に加えて共沸させ、ディーン-スターク(Dean-Stark)管等の装置を用いて生成された水を系外に排出する。水と相溶しない有機溶剤としては、ジクロロベンゼンが知られているが、塩素成分が混入するおそれがあるため、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素を使用することが好ましい。また、イミド化反応の触媒として、無水酢酸、β-ピコリン、

13

ピリジン等を用いてもよい。

【0034】本発明に使用する溶剤可溶性ポリイミドは、上述のようにして合成する。この溶剤可溶性ポリイミドを微粒子化する方法としては、粉砕機により粉砕し、分級して微粒子化する方法、および、上記のように合成した溶剤可溶性ポリイミドを溶剤に溶解し、貧溶媒に再沈殿させることによって、微粒子化する方法等がある。微粒子化して加えると、ビスマレイミドとアルケニルフェノールの混合物中に均一分散させることができる。均一分散させることにより、接着剤として十分なタック性（粘性）が得られる。特に、粒径0.01～100 $\mu$ mのものが好ましい。より好ましくは、0.1～80 $\mu$ m、さらに好ましくは、0.5～50 $\mu$ mである。粒径が0.01 $\mu$ m未満では増粘してタック性が損なわれ、また、100 $\mu$ m超では高温において相溶化する時に濃度ムラ等が生じる原因となって接着不良を招く。また、フィルム化あるいはシート化時に均質形成を損ない、アブリゲや樹脂組成物を硬化したときに強度低下等の問題が生じるためである。

【0035】本発明の樹脂成分として使用する溶剤可溶性ポリイミドの配合量は、微粒子化されている場合にもされていない場合にも、ビスマレイミド樹脂100重量部に対して10～100重量部である。好ましくは、20～100重量部、より好ましくは、40～100重量部である。溶剤可溶性ポリイミドの配合量をこの範囲としたのは、10重量部未満であると接着性向上効果および靱性向上効果が発現されず、100重量部を越えるとビスマレイミド樹脂が本来有する耐熱性が低下するためである。

【0036】本発明の第一の態様の接着剤を得るには、通常、アルケニルフェノールに上記のように合成した溶剤可溶性ポリイミドと芳香族ビスマレイミドを加え、必要に応じて有機溶剤等で希釈して粘度を調節し、室温から170℃の間の温度で均一に加熱混合して本発明の樹脂とし、フィルム成形機等を用いてフィルム化する。特に、微粒子化した溶剤可溶性ポリイミドを使用する場合には、微粒子化した溶剤可溶性ポリイミドが溶解しない温度で均一分散混合する。織布あるいは不織布に浸漬したシート状接着剤を製造するには、上記のようにフィルム化した後、2枚あるいはそれ以上の枚数のフィルムで上記の基材を気泡が残らないように挟んで製造する。

【0037】本発明において、フィルム成形時またはアブリゲ成形時に用いられる有機溶剤は、上記のようにして合成した本発明のポリイミド/ビスマレイミド樹脂を均一に溶解できるものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、N-メチル-2-ピロ

14

リドン、ピリジン、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジグライム、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ジオキサン、シクロヘキサノン等を挙げることができる。高沸点の溶剤を多量に用いると接着不良あるいはボイド等による成形不良の原因となるため低沸点の溶剤を使用することが好ましく、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ジオキサン、シクロヘキサノン等を使用することが好適である。これらの有機溶剤は、単独で使用してもよく、また、二種類以上を併用した混合溶媒として使用してもよい。既に述べたように、上記の樹脂を均一に溶解できる範囲で、貧溶媒を揮散調節剤などとして使用することもできる。

【0038】織布あるいは不織布に浸漬したシート状接着剤を製造するために使用する基材としては、耐熱性があり、表面処理が容易であるために、ガラス基材が好ましい。ガラス基材は、平織、綾織、平がらみ織、4枚朱子織、8枚朱子織等の織布であつてもよく、マット、ヤーン、チョップ状等の不織布を使用してもよい。さらにこれらの基材は、単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせて使用してもよい。特に、平織、マット等を基材として用いると効果が著しい。

【0039】上述のようにして作製した本発明の第一の態様の接着剤は、被接着体の間に挟み、加熱硬化する。本発明の第一の態様の接着剤を用いる被接着体としては、アルミ、鉄、銅等の金属、FRP（fiber reinforced plastic、繊維強化プラスチック）等の複合材料が好ましく、特に、アルミ、鉄、FRP等の接着剤として用いると効果が著しい。また、本発明の第一の態様の接着剤に使用する樹脂は、被接着体の接着面に直接塗布し、被接着体を互いに接着した後に加熱硬化することもできる。

【0040】本発明の第二の態様のアブリゲは、通常、アルケニルフェノールに上記のように合成した溶剤可溶性ポリイミドと芳香族ビスマレイミドを加えて、必要に応じて有機溶剤等で希釈して粘度を調節し、室温から170℃の間の温度で均一に加熱混合して本発明の樹脂とする。特に、微粒子化した溶剤可溶性ポリイミドを使用する場合には、微粒子化した溶剤可溶性ポリイミドが溶解しない温度で均一分散混合する。その後、下記の補強材料を使用し、アブリゲ成形機等を用いてアブリゲ化し、得られたアブリゲを積層し、加熱硬化して成形する。

【0041】本発明の第二の態様のアブリゲに用いる補強材料は、耐熱性繊維であることが好ましく、具体的には、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、シリカ繊維等を挙げることができる。これらの繊維は、長繊維、短繊維のいずれであつてもよく、織布、不織布を使用してもよい。これらの補強材は、単独で使用しても、2種以上を併用してもよいが、特に、炭素繊維、アラミド繊維、ガラス繊維等を用いたときに効果が

15

著しい。

【0042】本発明の第三の態様の樹脂組成物は、成分(A)の芳香族ビスマレイミドを溶解できる成分(B)を用いること、微粒子化した溶剤可溶性ポリイミドを用いることが特徴であり、通常、アルケニルフェノールに上述のように微粒子化した粒径0.01~100 $\mu$ mの溶剤可溶性ポリイミドと芳香族ビスマレイミドを加えて、必要に応じて有機溶剤等で希釈して粘度を調節し、微粒子化した溶剤可溶性ポリイミドが溶解しない温度で均一分散混合して本発明の樹脂組成物とする。このようにして得られた樹脂組成物は均質であるので、耐熱性、靱性等の特性に優れ、そのまま加熱硬化して樹脂材として用いたり、上述のようにフィルム状接着剤あるいはシート状接着剤として使用したり、また、アリアレグとして用いる事ができる。そのまま加熱硬化して樹脂組成物として用いる場合には、一般的な樹脂の成形法により行うことができるが、プレス成形、RTM (Resin Transfer Molding)等の方法で成形することが、切削等の二次加工を必要としないために好ましい。

【0043】

【実施例】以下に実施例をもって本発明を一層具体的に説明するが、本発明はこれらにより何等限定されるものではない。

【0044】(溶剤可溶性ポリイミドの合成例) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口のセパラブルフラスコ中に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(ABP)20.46g(0.07モル)、下記式[4]で表されるシリコーンジアミン8.56g(0.03モル)を300gのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解した。4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)31.02g(0.1モル)を30分かけて粉状のまま徐々にこの溶液に添加した後、2時間攪拌を続けた。操作は乾燥窒素ガス気流下で行い、さらにODPAを添加する前から氷浴で冷却し、系を反応中20℃に保持した。次いで、この系にキシレン60gを添加し、乾燥窒素導入管を外して代わりにディーンスターク還流冷却管を取り付け、氷浴を外してオイルバスで加熱して系の温度を上昇させた。

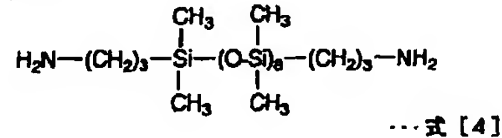
【0045】閉環反応によるイミド化に伴って生じる水をキシレン共沸させて系外へ除去しながら攪拌を続け、150~160℃でイミド化を進めた。水が発生しなくなった5時間後に反応を終了させ、ポリイミドワックスを得た。得られたポリイミドワックスを、30リットルのメタノール中に攪拌しながら1時間かけて滴下し、樹脂を沈殿させ、濾過して固形分のみを回収した。回収した樹脂を真空乾燥機中にて減圧下120℃で5時間乾燥させ、ポリイミド樹脂を得た。このようにして得られたポリイミド樹脂のFT-IRスペクトルを測定し、1650 $\text{cm}^{-1}$ に現われるイミド化前のアミド結合に基づく

16

吸収スペクトルと、1780 $\text{cm}^{-1}$ に現われるイミド環に基づく吸収スペクトルからイミド化率を求めた。これらの吸収スペクトルの比較より分子内のアミド結合は、100%イミド化されていることがわかった。シロキサン単位(SiO)の含有量は、全重量の15%であった。以下、実施例の説明中、および表の説明においてシリコーン変性ポリイミドと略す。

【0046】

【化16】



【0047】(実施例1~6)表1に示す量の2,2'-アリルビスフェノールAに、N,N',4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミドと上記のように合成したシリコーン変性ポリイミドとを表1に示す量添加して120℃で30分間攪拌混合し、フィルム化装置を用いて接着剤フィルムを作製した。このフィルムをガラス織布(商品名:Style 101、有沢製作所製)にプレスを用いて含浸させ接着剤シートとした。接着剤シートの重量は415 $\text{g}/\text{m}^2$ とした。これらの接着剤を被接着体であるアルミ平板の間に挟んで、オートクレーブを用いて、180℃、3気圧で3時間硬化した後、227℃、大気圧で6時間後硬化を行い、物性評価試験用試験片を作製した。

【0048】(実施例7~10)上述のようにして合成したシリコーン変性ポリイミドを分級機内蔵ジェット粉碎機により粉碎し、粒子径が1~33 $\mu$ mの微粒子を分級して得た。N,N',4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミドと、2,2'-アリルビスフェノールAを室温にて3本ロールを用いて各々表2に示す量で混合し、その混合物に上述のように粉碎分級して得た微粒子化シリコーン変性ポリイミドを表2に示す量室温で混合した。実施例1~6と同様にして実施例7~10の接着剤シートとした。接着剤シートの重量および硬化は実施例1~6と同様に行い、物性評価試験用試験片を得た。

【0049】(実施例11~16)表3に示す量の2,2'-アリルビスフェノールAに、N,N',4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミドとシリコーン変性ポリイミドの合成例で合成したポリイミドとを表3に示す量添加して120℃で30分間攪拌混合し、マトリックス用樹脂を作製した。この樹脂を、高強度中弾性炭素繊維(トレカT800H-12K-40B、東レ(株)製)にアリアレグ化装置を用いて含浸させ、一方向アリアレグを作製した。このアリアレグの炭素繊維目付は145 $\text{g}/\text{m}^2$ 、樹脂含有率は36重量%とした。このアリアレグから所定の小片(40×40cm)を切り出し、上記炭素繊維の方向を、+45°、0°、-45°

17

°、90°にして、4層×4回積層し、次に、90°、-45°、0°、+45°にして、4層×4回積層後、オートクレーブを用いて180℃、7気圧で3時間硬化し、物性評価試験用試験片を作製した。

【0050】(実施例17~20) 上述のようにして得られたシリコン変性ポリイミドを分級機内蔵ジェット粉砕機により粉砕し、粒径が1~33μmの微粒子を分級して得た。N, N', 4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、2, 2'-ジアリルビスフェノールAを表4に示す量用いて室温にて3本ロールを用いて混合した。その混合物に上述のように粉砕分級した微粒子化シリコン変性ポリイミドを表4に示す量室温で混合し、マトリックス用樹脂を作製した。この樹脂を、実施例11~16と同様にして補強材に含浸させ、一方向アブリゲを作製し、積層硬化して物性評価試験用試験片を得た。

【0051】(比較例1~4) 4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、2, 2'-ジアリルビスフェノールAおよび上述のようにして合成したシリコン変性ポリイミドを表1に示す量用いて、実施例1~6と同様にして比較例1~4の接着剤シートとし、実施例1~6と同様に硬化させて物性評価試験用試験片を得た。

【0052】(比較例5~6) 実施例7~10で使用したシリコン変性ポリイミドを表2に示す量使用する他は、実施例7~10と同様にして比較例5および6の接着剤シートとし、加熱硬化して物性評価試験用試験片を得た。

【0053】(比較例7~10) N, N', 4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、2, 2'-ジアリルビスフェノールAおよびシリコン変性ポリイミドを表3に示す量添加する他は、実施例11~16と同様にして比較例7~10のアブリゲとし、オートクレーブ成

18

形も同様に行い物性評価試験用試験片を得た。

【0054】(比較例11および12) N, N', 4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、2, 2'-ジアリルビスフェノールAおよびシリコン変性ポリイミドを表4に示す量添加し室温にて3本ロールを用いて混合する他は実施例11~16と同様にして比較例11および12のアブリゲを作製し、オートクレーブ成形も同様に行って物性評価試験用試験片を得た。

【0055】(物性評価)

(1) 接着試験

接着強度は、ドラムピール強度、および室温(23℃)と高温(170℃)それぞれにおける引張剪断強度によって評価した。ドラムピール強度はASTM D1781-76に準じて試験し、引張剪断強度はASTM D1002に準じて行った。

(2) タック性の判定

官能判定法を用いて、実施例および比較例の各シート表面を手指および掌で触れ、判定した。表2中、○はタック性良好を意味し、×はタック性不良を意味する。

(4) 衝撃後圧縮強度試験

SACMA (Supplies of Advanced Composites Materials Association) リコメンディッド メソッド SRM2-88 (Recommended Methods SRM2-88) に準拠して1,500lb-in/in衝撃後の圧縮強度を測定した。

(3) ガラス転移点の測定

真空理工社製TM-3000熱機械試験機を用いて硬化物の熱膨張曲線によりガラス転移点を測定した。結果を表1~表4に示す。

【0056】

【表1】

30

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成成分	4 イービスマレイミド-ジフェニルメタン #1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2 2-ジアリル-ビスフェノールA #2	75	75	75	75	58	100	75	75	40	120
	シリコーン変性ポリイミド	10	44	75	100	10	10	0	175	10	10
物性試験	ドラムピール強度 (kgf in/in)	1.2	2.2	8.0	8.2	1.3	1.6	0.4	6.0	0.4	0.5
	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	室温	440	422	538	521	552	401	377	503	560
		170℃	383	369	467	443	528	387	415	168	555
	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> )	287	274	257	254	290	276	288	151	287	211

#1: マトリミド522A (チバ・ガイギー社製)

#2: マトリミド522B (チバ・ガイギー社製)

【0057】

\*20\*【表2】

表 2

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例5	比較例6
組成成分	4 イービスマレイミド-ジフェニルメタン #1	100	100	100	100	100	100
	2 2-ジアリル-ビスフェノールA #2	75	75	75	75	75	75
	微粒子化シリコーン変性ポリイミド	10	44	75	100	0	175
物性試験	接着剤のタック性	○	○	○	○	○	×
	ドラムピール強度 (kgf in/in)	1.0	1.5	7.8	7.7	0.3	7.2
	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	室温	453	451	442	442	353
		170℃	418	443	456	413	375
	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> )	287	276	277	256	288	156

#1: マトリミド522A (チバ・ガイギー社製)

#2: マトリミド522B (チバ・ガイギー社製)

【0058】

※ ※【表3】

表 3

		実施例1	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
組成成分	4-イソスマレイミド-ジフェニルメタン #1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2,2'-ジアリルビスフェノールA #2	75	75	75	75	58	100	75	75	40	120
	シリコーン変性ポリイミド	10	44	75	100	10	100	0	175	10	10
物性試験	衝撃後圧縮強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	14.7	15.6	20.0	19.7	18.0	19.2	12.3	18.2	14.3	8.8
	ガラス転移温度 (Tg)	288	285	267	261	287	255	289	153	289	210

#1: マトリミド522A (チバ・ガイギー社製)

#2: マトリミド522B (チバ・ガイギー社製)

【0059】

\* \* 【表4】

表 4

		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例11	比較例12
組成成分	4-イソスマレイミド-ジフェニルメタン #1	100	100	100	100	100	100
	2,2'-ジアリルビスフェノールA #2	75	75	75	75	75	75
	微粒子化シリコーン変性ポリイミド	10	44	75	100	0	175
物性試験	プリプレグのタック性	○	○	○	○	○	×
	衝撃後圧縮強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	14.1	16.0	19.4	19.5	12.8	18.7
	ガラス転移温度 (Tg)	285	286	262	260	286	154

#1: マトリミド522A (チバ・ガイギー社製)

#2: マトリミド522B (チバ・ガイギー社製)

【0060】表1に示すように、実施例1～6のフィルム状接着剤は、十分なドラムピール強度を示し、室温における引張剪断強度も大きく、高温における引張剪断強度の大きな低下は認められなかった。ガラス転移点も250℃以上であり、靱性、耐熱性に優れることが示された。一方、シリコーン変性ポリイミドの配合量が本発明の範囲外であると、ドラムピール強度が低下したり、ガラス転移点の大幅な低下、あるいは高温における引張剪断強度の大幅な低下が起こった（比較例1および2）。また、2,2'-ジアリルビスフェノールAの配合量が本発明の範囲外である場合にも、比較例1および2と同様の結果が示された（比較例3および4）。表2に示すように、微粒子化シリコーン変性ポリイミドを使用した※50

※実施例7～10の接着剤は、実施例1～6の接着剤と同様十分なドラムピール強度を示し、引張剪断強度も高温と室温でほとんど変化しなかった。ガラス転移点も高く、また、タック性も良好であった。一方、シリコーン変性ポリイミドの配合量が本発明の範囲外であると、ドラムピール強度の低下、あるいは高温における引張剪断強度の大幅な低下、あるいはガラス転移点の低下等が生じていた（比較例5および6）。

【0061】表3に示すように、実施例11～16のプリプレグは、衝撃後圧縮強度、ガラス転移点ともに良好な値を示し、耐衝撃性、靱性に優れることが示された。シリコーン変性ポリイミドの配合量が本発明の範囲外であると、衝撃後圧縮強度が上がらなかったり、ガラス転

23

移点が低下した(比較例7および8)。また、2, 2'-ジアリルビスフェノールAの配合量が本発明の範囲外であると、衝撃後圧縮強度あるいはガラス転移点が低下した(比較例9および10)。表4に示すように、微粒子化シリコーン変性ポリイミドを使用した実施例17~20のアリブレグは、衝撃後圧縮強度も十分で、ガラス転移点も高く、耐衝撃性および靱性に優れることが示された。シリコーン変性ポリイミドの配合量が本発明の範囲外であると、衝撃後圧縮強度の低下、あるいはガラス転移点の低下が見られた。

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、成形性、タック性およびドレープ性等の取扱性に優れ；アルミ、鉄等の金属やFRP等の複合材料の接着にも優れ、かつ室温のみならず170℃のような高温においても十分なピー

24

ル強度、引張剪断強度を有するフィルム状接着剤およびシート状接着剤を得ることができる。また、耐熱性、成形性、タック性およびドレープ性等の取扱性、靱性等に優れるFRP複合材料を得ることができる。さらに、本発明の樹脂組成物は、上記一般式[1]で表される芳香族ビスマレイミドと、上記一般式[2]で表されるアルケニルフェノールと、全重量のうち50%以下1%以上のシロキサン単位を含む、上記式[3]で表されるシリコーンジアミンおよび他のジアミン成分と酸二無水物から合成される粒径が100 $\mu$ m以下の微粒子化された溶剤可溶性ポリイミドを混合してなるため、フィルム状接着剤またはシート状接着剤とするとときに、高温における相溶化時に濃度ムラ等を起こすことがなく、良好な接着性を得ることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
C09J 7/04

識別記号  
JJU  
JKD

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

// C09J 171/00

JFW

(72)発明者 高津戸 敏一

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 竹田 敏郎

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内

(72)発明者 榎 尚史

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内